

Partial Translation of the Japanese Patent Application Publication
No. 44-20189 (JP-B)

Japanese Patent Application Publication No. 44-20189

Publication Date: August 30, 1969

Patent Application No. 41-35340

Patent Application Filing Date: June 2, 1966

Priorities:

United State Patent Application Serial No. 461199

Priority Date: June 3, 1965, and

United State Patent Application Serial No. 485070

Priority Date: September 3, 1965

Applicant: E. I. Du Pont de Nemours and Company

Title: Photopolymerizable composition

Description in column 20, lines 1 to 20 is translated.

Mode of the present invention is shown in summary hereinafter.

1. A photopolymerizable composition comprising a homogenous mixture of (a) an ethylenically unsaturated compound with a boiling point above 100 °C at normal atmospheric pressure having at least one terminal ethylene group and being capable of forming a polymer by photoinitiated addition-polymerization and (b) an addition polymerization initiator, wherein the addition polymerization initiator is comprised of a combination of (1) at least one of photographic photosensitive cyanine dyes having a monomethine group or a polymethine group between two heterocyclic rings and being activatable by actinic radiation and (2) a reducing aliphatic amine with liquid or solid phase at 25 °C at normal atmospheric pressure.

2 A photopolymerizable composition according to preceding description 1, further comprising either or both of (c) a polymerization binder which forms a solid aggregate film and (d) a hydrogen donating compound.

3. A photopolymerizable composition according to the preceding descriptions 1 or 2, wherein (2) is triethanolamine.

4. A photopolymerizable photosensitive material comprising a substrate, which is coated with a layer containing any one of the photopolymerizable compositions of the preceding descriptions 1 to 3.

⑨日本分類

日本国特許庁

⑪特許出願公告

103 B 0

昭44-20189

116 A 415

特許公報

26 B 151

⑬公告 昭和44年(1969)8月30日

25 H 411.1

発明の数 1

26 B 012

(全10頁)

1

2

⑫光重合性組成物

⑭特 願 昭41-35340

⑭出 願 昭41(1966)6月2日

優先権主張 ⑮1965年6月3日⑯アメリカ

⑮461199

⑮1965年9月3日⑯アメリカ

⑮485070

⑭発 明 者 グレン・アンソニー・トムメス

アメリカ合衆国ニュージャージー

州レッドバンク・ルートレンジ・ド

ライ119

同 ビーター・ウォーカー

アメリカ合衆国ニュージャージー

州レッドバンク・リリアンプレイ

ス66

同 ゲルト・ウィルヘルム・ミッシェ

ル

アメリカ合衆国ニュージャージー

州ニューブランズウィック・メモ

リアルパークウェイ100・ビシ

ヨップタワーズ・アパートメント

3-シー

⑭出 願 入 イー・アイ・デュボン・ド・ネモ

アース・アンド・コンパニー

アメリカ合衆国デラウェア州ウイ

ルミントン98・マーケット・ス

トリート1007

代 表 者 ジョージ・ダブリュー・ウォーカ

ー

代 理 人 弁理士 山下白

発明の詳細な説明

本発明は光重合、特に光重合性組成物および素材(エレメント)に関するものである。

ビニル単量体の光重合はよく知られている。そしてこの方法に用いる素材は、米国特許第2760863号、第3060023号および第

3060026号明細書に記載されている。これらの素材の、活性光に対する感光速度すなわち感度は、いかなる用途に供するのに適した程度に良好であるが、より高感度の素材、たとえば比較的弱い光源を用い比較的短い露出時間で用いる感光速度感光材料用としては、光重合反応をさらに効果的に開始させることが好ましい。

本発明の光重合性組成物は、(a)大気圧下での沸点が100℃以上で、光開始性付加重合により重合体を形成できる少なくとも1個の末端エチレン基をもつ付加重合性エチレン性不飽和化合物と(b)付加重合開始剤との均質な混合物から成り、前記の開始剤が、(1)シアニン染料型の2個の複素環の間にモノメチン基またはポリメチン基をもち、活性光により活性状態に励起される写真感光性染料の少なくとも1種と、(2)大気圧下25℃において液体または固体の還元性脂肪族アミンとの組み合わせから成ることを特徴とするものである。

この組成物には、場合により、(c)固体凝集膜を形成する重合状結合剤や(d)水素飽和化合物を加えてもよい。

上記の還元性脂肪族アミンとしては、1~6個の炭素原子を含むアルキル基をもつ脂肪族アミン、たとえばトリエチルアミン、ジブチルアミンおよびトリヘキシルアミンのようなジ-およびトリアルキルアミンや、1~4個の炭素原子を含むアルキレンジアミン、たとえばエチレンジアミンや、アルカノールアミンたとえばエタノールアミン、ジエタノールアミンおよびトリエタノールアミンや、米国特許第3026203号明細書に記載されている脂肪族ポリアミンすなわち一般式



(式中R₁およびR₂は1~4個の炭素原子を有するアルキル基とアリール基とアラルキル基とヒドロキシ置換アルキル基およびアルキル基で置換されたアリール基とアルコキシ置換アリール基とからなる群から選ばれた基であり、R₂は2~3個の炭素原子を鎖中に有するアルキレン鎖であり、

この炭素原子の各々には水素と1~4個の炭素原子を有するアルキル基と6~10個の炭素原子を有するアリール基とアルキル基部分が1~2個の炭素原子を有するアラルキル基とからなる群から選ばれた基が結合し、 n は1~3の整数であり、基 NHR_2 はこのポリアミン中の直鎖の単位である。で表わされるポリアミンなどが好適である。

この光重合性組成物の場合により加える成分(c)として用いる有機共重合状結合剤は、熱塑性結合剤が好ましい。この結合剤としては、特殊なコポリエステル、ポリアミド、塩化ビニリデン共重合体、セルロースエステルおよび米国特許第3060023号

明細書に記載されている化合物などが好適である。

本発明の組成物はこの組成物の層を塗布した適当な支持体から成っている光重合性感光材料の製造に使用することができる。この支持体としては、たとえば米国特許第3060026号明細書第6欄、第50~60行に記載されているものが用い

られる。この合成樹脂または重合体ベースには、充てん剤すなわち補強剤として、セルロース繊維たとえば綿、酢酸セルロース、ビスコースレーヨンまたは紙などあるいはウールやナイロンのような各種の繊維(合成、変性または天然繊維)を加えることができる。このように補強した支持体は積層形で用いることができる。

光重合性組成物を製造するには、成分(a)と(c)とを混合して均等な混合物にする。成分(b)すなわち(1)と(2)とは、任意のときに成分(a)または(c)と混合し、所望の完全な均質混合物を形成させる。

適当な不活性溶剤すなわち希釈剤を加え、得られた液体混合物を支持体に塗布して層を形成させ、次いで乾燥して溶剤すなわち希釈剤を除く。

本発明で用いるモノメチンまたはポリメチン感光性染料として好適なものには、次のような染料がある。

表 1

染料番号	染料の名称	λ_{max}^* (m μ)	相対最少出 ^{**}
シアニン染料			
1	3,3'-ジエチルチアシアニン・ヨード	430	31.7
2	1',3'-ジエチル-5-メチルセレン-2-シアニンヨード	494	79.5
3	3,3'-ジエチル-4,5,4',5'-ジベンゾキサチアシアニンヨード	405/425	70.8
カルボシアニン染料			
4	1,1'-ジエチル-4,4'-カルボシアニンヨード	706	5000
5	3,3'-ジエチル-6,7,6',7'-ジベンゾチアカルボシアニンプロマイド	560/603	79.5
6	3,3'-ジエチル-4,5,4',5'-ジベンゾチアカルボシアニンプロマイド	560/600	31.7
7	3,3'-ジエチル-4,5,4',5'-ジベンゾキサカルボシアニクロライド	395/515	14.2
8	3,3'-ジエチル-6,7,6',7'-ジベンゾキシカルボシアニンヨード	520/585	14.2

	5	6	
9	3, 3'-ジエチル-9-メチルチアカル ボシアニンヨ-ダイド	546	446
10	3, 3', 9-トリエチルチアカルボシア ニンヨ-ダイド	556	446
11	3, 3', 9-トリエチル-5-メチルセ レナカルボシアニンヨ-ダイド	665	1500
12	3, 3'-ジエチル-6, 7, 6', 7'-ジ ベンゾセレナカルボシアニンプロマイド	560/615	399
13	3, 3'-ジエチルチアゾリノカルボシア ニンプロマイド	445	282
14	1', 3-ジエチル-6'-メチル-4, 5- ベンゾチア-4'-カルボシアニンヨ- ダイド	615/655	1500
15	3, 3'-ジエチル-8, 10-(1, 2- フエニル)チアカルボシアニンプロマ イド	485/520	35.5
16	3, 3'-ジエチル-5, 6, 5', 6'-テ トラメチルオキサカルボシアニンヨ-ダ イド	475/500	56.3
17	3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジフエニル オキサカルボシアニンヨ-ダイド	475/500	35.5
18	3, 3'-ジエチル-3, 5'-ジフエニル -9-メチルオキサカルボシアニンヨ- ダイド	482/508	100
19	3, 3', 9-トリエチル-5, 5'-ジフ エニルオキサカルボシアニンヨ-ダイド	485	252
20	3, 3'-ジエチル-5-メチル-5'-カ ルボキシメチルセレナカルボシアニンヨ -ダイド	568	129
21	3, 3'-ジエチル-5, 6-ジヒドロキ シメチレン-5-カルボキシメチルカル ボシアニンヨ-ダイド	570	446
22	3-メチル-3'-エチル-9-[4- (1-エチル-2-フエニル-3-ケト -5-メチル)-ピラゾリジン]-6, 7-ベンゾチアカルボシアニンヨ-ダイ ド	595	100
23	1', 3-ジエチル-6'-クロル-4, 5- ベンゾチアカルボシアニンチオシアネ -ート	671	2700
24	1'-ベンジル-3-エチル(6'-メチル) -4-チアカルボシアニンプロマイド	640	5000

7

8

染料番号	染料の名称	λ _{max} (mμ)	* 相対最少 出
25	3,3'-ジエチル-9-メチル-(5'- フェニル)-チアオキサカルボシアニン ヨードイド	518	200
26	3,3'-ジエチル-9-メチル-5,6, 5',6'-ジベンゾチアカルボシアニン・ p-トルエンスルホン酸塩	575	63.1
27	3,3'-ジエチル-5,6,5',6'-ジ ベンゾチアカルボシアニンp-トルエン スルホン酸塩	580	70.8
ジカルボシアニン染料			
28	3,3'-ジエチル-9-[4-(1-エ チル-2-フェニル-3-ケト-5-メ チル)-ピラゾリデン]-チアジカルボ シアニンヨードイド	930	2700 以上
29	3,3'-ジエチル-5,6,5',6'-ジ ベンゾセレンジカルボシアニンp-トル エンスルホン酸塩	680	1000
トリカルボシアニン染料			
30	3,3'-ジエチルチアトリカルボシアニ ンヨードイド	652	2700
31	3,3'-ジエチル-4,5,4',5'-ジ ベンゾチアトリカルボシアニンp-トル エンスルホン酸塩	800	5000 以上
32	3,3'-ジエチル-6-メチルアザシア ニンヨードイド	395	28.2
メロシアン染料			
33	5-(3-エチル-2-ベンゾオキサゾ リデン)イソプロピリデン)-3-エチル -2-チオ-2:4(3:5)オキサゾ -ルジオン	465	2700
34	5-(3-エチル-2-チアゾリニリデ ンイソプロピリデン)-3-エチルロー ダニン	495	892
35	5-(3-エチル-5-クロル-2-ベ ンゾチアゾリデン(β-フェニル)- エチリデン)-2-(3-エチル-5- メチル-2-ベンゾチアゾリウム)-3 -エチルローダニンヨードイド	610	317
36	5-(3-エチル-2-ベンゾチアゾイ リデン)-(β-フェニル)-エチリデ ン)-2-(3-エチル-4,5-ベン ゾチアゾリウム)-3-エチルローダ ニエチル硫酸塩	620	113

9		10	
37	5-(3-エチル-2-チアゾリニリデンエチリデン)-3-カルボキシメチルローダニン	480	795
スチリル染料			
38	p-ジメチルアミノスチリル-1-エチル-2-ピリジニウムヨウダイド	465	1500
39	p-ジエチルアミノスチリル-3-エチル-5,6-ジメトキシベンゾチアゾリウムブロマイド	530	708

* Max はエタノール中での吸収のピークである。

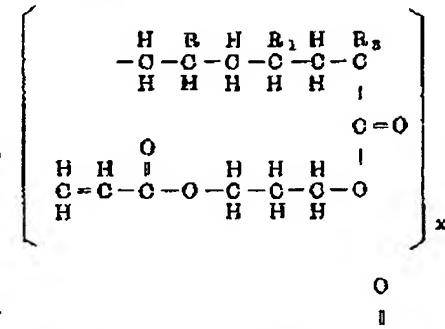
** 後述の例1にこの相対露出の決定方法が説明されている。

前記の化合物(a)が重合状のものであれば、これを成分(c)として用いることもできる。本発明の光重合性組成物は、化合物(a)の重量100部あたり、化合物(b)の(i)0.01~10部、化合物(b)の(ii)0.1~30部、化合物(c)0~200部および化合物(d)0~20部を含んでいる。この化合物(a)はまた化合物(d)として役立つ場合もある。

光重合性組成物の成分は、必須成分(a)、(b)(i)および(b)(ii)が存在しさえすれば、かなりの範囲で変えることができる。例1および2で用いたポリエチレングリコールのような水素給体(d)が存在すると、光に対する感度が大きくなるが、このような化合物を加えなくても良好な結果が得られる。水素給体としては、またアルキルまたはアルコキシアルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステル、アミンおよびアミドのような、分離可能な水素原子をもつ他の化合物を用いることができる。エチレン性不飽和化合物(a)たとえばトリエチレングリコールジアクリル酸エステルまたはドデシルメタクリル酸エステルも水素給体としての役割を果す。

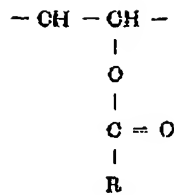
例1のペンタエリトリットリアクリル酸エステルの代わりに、各種の単量体を、また例1の酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロースの代わりに各種の熱塑性有機重合体結合剤をそれぞれ用いることができる。特に有用な材料は高分子量「単量体」すなわち重合性エチレン性不飽和化合物と結合剤との両方の作用を示す物質である。これらの物質は、例えばアクリル酸グリシジル型単量体と1種またはそれ以上のビニル単量体を共重合させ、このようにして得た共重合体にアクリル酸を反応させて重合体アクリル酸エステルを形成させること

によつて製造される式

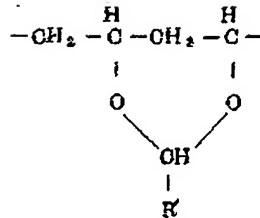


(式中RおよびR₁は-OHおよび-C-OH₂またはピロリドンであり、R₂は1~18個の炭素原子を有するアルキル基であり、R₃は水素またはメチル基であり、そしてxは正数である)で表わされる不飽和重合体状結合剤である。単量体と結合剤の両方に用いられるその他の物質としては、酢酸ビニルと各種のアクリル酸またはメタクリル酸エステルとの共重合体、酢酸アクリル酸セルロース、酢酸メタクリル酸セルロース、N-アクリルオキシメチルポリアミド、N-メタクリルオキシメチルポリアミド、N-アルキルオキシメチルポリアミド、ジ-またはトリペンタエリトリットリアクリル酸エステルおよび米国特許第2892716号、第2902365号、第2929790号に記載されている不飽和重合体状結合剤すなわち、(i)完全な炭素鎖および鎖中に15%までの-OH₂-OH₂基および下記の型

11



および



O

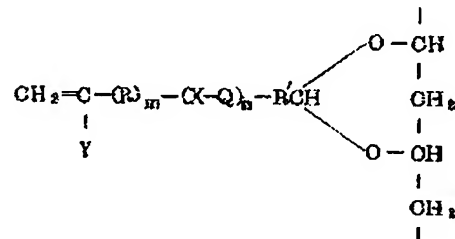
I

(式中R—O—は12個よりも少ない炭素原子を有し末端部以外にエチレン状不飽和結合を持つカルボン酸のアシル基であり、R—CH<は結合したアセタール形に12個よりも少ない炭素原子を有する末端部以外にエチレン状不飽和結合を持つアルデヒドの非オキシ基である)で表わされる少なくとも一種の反覆鎖中単位を持ち、この鎖中単位は5〜80%存在し、鎖部の置換はエステルとエーテルとアセタールとから成る群から選ばれた1〜18個の炭素原子を有する飽和非重合性置換基を持つ固体ビニル重合体、(ii)10000よりも大きい分子量を持ち、モノ置換された酸のポリビニルエステルとモノ置換されたアルコールのポリビニルエーテルとモノ置換されたアルデヒドのポリビニルアセタールと上記のエステル、エーテルおよびアセタール群の一種よりも多い型を含有する誘導体とから成る群から選ばれ、上記のモノ置換された酸、エーテルおよびアルデヒドは7個よりも多炭素原子を含まず、これらのモノ置換された化合物の置換基は遊離のオキシ酸基とそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩およびアミン塩とから成る群から選ばれ、上記の誘導体は2%アンモニア水溶液に少なくとも10重量%の範囲で可溶性で、遊離酸の形で約115〜2500の中和当量を持つポリビニルアルコール誘導体および1,3-共役二重結合系に末端ビニリデン基を持つ多数の鎖上基を有し、(i)少なくとも5000の分子量と式—CH₂CHOH—で表わされる多数の反覆

12

鎖中単位を有する線状重合体状多価アルコールと(ii)アルデヒドとから誘導された式—CH₂CHOH—で表わされる反覆鎖中単位と式

5



10

(式中Yは水素および1〜2個の炭素原子を有するアルキル基から成る群から選ばれ、RおよびR'はアリーレン基であり、Xは—O—および—S—から成る群から選ばれ、Qは—O—および—NH—から成る群から選ばれ、mおよびnは0および1から成る群の数から選ばれる)で表わされ、未アセタール化多価アルコールの10〜90%の水酸基がアセタール化され、全アセタール基のビニリデン基含有アセタール基に対する比が約10:1〜1:1であり、遊離水酸基の形で15%よりも少ない—CH₂CHOH—基を含有している線状ポリビニルアセタールおよび英国特許第834337号明細書に記載されている不飽和重合体状結合剤すなわち少なくとも5000で一般に10000〜100000の分子量を持つ重合体で、この重合体がポリビニルアルコール自体かまたは関連した重合体例えば実質的に完全に加水分解したポリビニルカルボキシレートあるいは部分的に加水分解した重合体または他のビニルカルボキシレートの単量体特に1〜7個の炭素原子を有するモノカルボン酸のビニルエステル例えばビニルフオーメート、ビニルアセテート、ビニルクロルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレートおよびビニルヘプタノエートとの部分的に加水分解した共重合体かを問わず、多数の重合したすなわち結合したビニルアルコール単位(—CH₂CHOH—)を鎖中単位として重合体鎖に含有する炭素鎖を持つ重合体である。なお上記のビニルカルボキシレートは一般に水溶性を保持されるために—CH₂CH₂OH—単位が重合体鎖の少なくとも70%を代表するように、換言すれば鎖構成原子各100個当たり少なくとも35個

の硫酸基が存在するように充分加水分解されている必要がある。ビニルエステルと少量の結合割合（すなわち25〜30重量%よりも少ない割合）の他の重合性ビニル化合物例えばN-ビニルフルイミド、スチレン、ブタジエン、ふつ化ビニル、N-ビニル-N-メチル-フォルムアミド、アリルグリシジルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、N-ビニルピロリドンおよびN-ビニルカプロラクタムとの加水分解した共重合体は好適である。これらの重合体成分の好適な例は(1)ポリビニルアルコール/アセテート(70/30)、(2)ポリビニルアルコール/プロピオネート(90/10)、(3)ポリビニルアルコール/アセテート/アクリレート(85/10/5)、(4)ポリビニルアルコール/アセテート/メタクリレート(80/15/5)、(5)ポリビニルアルコール/アセテート/クロトネート(85/10/5)、(6)エチレン/ビニルアルコール共重合体(4/96)、(7)エチレン/ビニルアセテート/ビニルアルコール共重合体(3/3/94)、(8)ポリビニルアルコール/フルオリド/アセテート(85/3/12)、(9)ポリビニルアルコール/フオルマー(90/10)、(10)ポリビニルアルコール/アセテート/アセター(85/10/5)、(11)ポリビニルアルコール/アセテート/N-メチルカルバメート(85/10/5)、(12)ポリビニルアルコール/アセテート/N-カルボエトキシメチルカルバメート(90/5/5)、(13)ポリビニルアルコール/メチルエーテル(70/30)、(14)ポリ-N-ビニル-N-メチル-フォルムアミド/ビニルアセテート/ビニルアルコール(10/5/85)、(15)ポリビニルアルコール/フオルマー/メチルスクシネート(80/15/5)、(16)ポリビニルアルコール/フオルマー/アクリレート(70/20/10)、(17)ポリビニルアルコール/アセテート/エチルエーテル(80/15/5)、(18)ポリビニルアルコール/アセテート/メトキシアセテート(75/15/10)、(19)ポリビニルアルコール/ヘプタノエート(95/5)である。この英特許明細書に記載の組成物における好適な中性で非イオン化性水不溶性ポリビニルアルコール成分は結合した炭素原子各100個当たり少なくとも40個の遊離硫酸基側鎖を有する少なくとも約10000の分子量を持ち、残留する結

合ビニルアルコール単位がある場合にはこの単位はアセター、エステルおよび(または)エーテル基を介してエステルまたはエーテル(アセターを含めて)の側鎖置換基に4個よりも多くない炭素原子を有する飽和炭化水素基に結合している。これらの好適な重合体成分の例として更に(1)ポリビニルアルコール/アセテート(80/20)、(2)ポリビニルアルコール/アセテート/フオルマー(80/10/10)、(3)ポリビニルアルコール/アセテート/プロピオネート(80/15/5)、(4)ポリビニルアルコール/フオルマー(85/15)、(5)ポリビニルアルコール/アセテート/アセター(80/15/5)、(6)ポリビニルアルコール/メチルエーテル(80/20)、(7)ポリビニルアルコール/アセテート/ブチラー(85/10/5)、(8)ポリビニルアルコール/アセテート/N-メチルカルバメート(80/15/5)、(9)ポリ-N-ビニル-N-メチルアセトアミド/ビニルアセテート/ビニルアルコール(10/10/80)がある。

本発明の光重合性組成物および感光材料には、熱成中に組成物が重合するのを防止するために、少量、たとえば200〜500ppmの付加重合抑制剤を添加してもよい。このような抑制剤としては、ヒドロキノンおよび第三級ブチルカテキが用いられる。

所望ならば、像形成露出に用いる波長で実質的に透明な、非混和性重合体または非重合体有機または無機の充てん剤すなわち増強剤、たとえばオルガノフィリツクシリカ、ベントナイト、シリカ、ガラス粉末を添加することもできる。

光重合性基質には、色材としてだけ作用する材料、すなわち重合を開始するのに用いられる染料とは別のものを加えることができる。この基質に

はまた、重合体の必要な性質を破壊しないような適当な顔料、たとえば二酸化チタン、コロイドカーボン、グラファイト、りん粒子、磁気物質、粘土、あるいはアルミニウム、銅、亜鉛、およびブロンズのような金属の粉末を添加してもよい。この顔料は、感光層または隣接した非感光層中に加えて用いられる。

感光材料の露出は、ハーフトーン画像または透明画、たとえばネガまたはポジ(実質的に同じ光学濃度の、不透明部分と実質的に透明な部分とだけから成る、像をもつ透明板、いわゆる線画すな

わちハーフトーンネガまたはポジ)を通して、あるいは連続トーンネガまたはポジを通して行われる。この画像または透明画は、層と接触して操作してもよいし、またそのようにしなくてもよい。たとえば密着露出でもあるいは投光露出でもよい。また、紙その他の光透過性材料を通して露出することもできる。しかしながら、この場合には強い光源または長い露出時間を使用しなければならない。

本発明の光重合性組成物を用いた感光材料を用い、ことに事務用コピーを作る場合には、反射露出法が特に有効である。反射露出法を用いると、頁の両面に被写体がある原紙から、あるいは不透明な支持体たとえば紙、ボール紙または金属から、あるいは光透過性の乏しい面からコピーをとることができる。そして、すぐれた解像性をもつ、原紙のとおりのコピーが転写紙上に直接得られる。

露出光源は、可視スペクトルにおける有効量の照射を供給するものでなければならない。好適な光源としては、可視光を発する発光体をもつ白熱燈、タングステン燈、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、アルゴングローランプ、閃光光源、写真投光ランプおよび日光を挙げることができる。

本発明の光重合性組成物は、いろいろな用途に供することができるが、活性光による増感が望ましい場合には特に効果的である。これらの組成物から作った感光材料は、米国特許第3060023号、第3060024号および第3060026号明細書に記載されているような事務用複写の分野で用いることができる。これは直接露出よりも高感度が要求される反射露光用として特に好適である。この感光材料はまた印刷製版用(米国特許第2791504号)投光プリント用、光重合性レジストおよびその他のいろいろな画像形成系に使用されるように調整することができる。

本発明の組成物の主な利点は、活性光に露出したときの重合速度が大きいことである。

本発明の光重合性層および感光性層および感光材料は、異なる波長を吸収する2種以上の感光性染料を使用することにより、全色感光すなわち可視スペクトルのほとんど全部にわたって感光するという利点をもっている。このような全色感光系の感光速度は、個々の染料における感光速度の和になっている。したがって、この系は可視光に露出している間に、開始剤に利用されうる全照射エ

ネルギーの思想的な利用状態を示している。染料を正しく選択すると、感光が高くなるだけでなく、可視スペクトル全体にわたって中間的な画像の色を生じる。その他の感光材料をこの感光性染料と組み合わせて用いても同じような利点を得られる。

液体光重合性組成物は、たとえば支持体上に乾膜厚約0.01~約1.9μで塗布することにより光重合性感光材料を得ることができる。

この光重合性感光材料には、ハレーション防止層、脱膜防止すなわち接層層、重合反応を遅延させることが知られている酸素が、光重合性基質に侵入するのを防止するための保護層などを施すことができる。このような酸素不透過層は、別の基質、たとえば米国特許第3060026号明細書に記載されている酸素不透過性透明プラスチックあるいは米国特許第3203805号明細書に記載されているようなろう上塗のような積層した除去できる薄板であつてもよい。

次に実施例によつて本発明をさらに詳細に説明するが、これは本発明を限定するためのものではない。各実施例中における百分率はいずれも重量によるものである。

例 1

次の各成分を、室温で2時間かきまぜることによつて、調液を調製する。

酢酸酪酸セルロース*	14g
酢酸セルロース**	9g
ベンタエリトリットトリアクリル酸エステル	45g

ポリエチレングリコール (分子量4000) 2g

メタノール 50g

アセトン 全量が275gになるまで

* 約20.5%のアセチル基と約26%のブチル基とを含み、ASTM法D-871-54Tの処方Aに記載されている溶液中で、ASTM法D-1343-54Tにより決定された粘度が56~131ポイズのものである。

** 結合酢酸数約55%で、ASTM法D-871-56処方Aに記載されている密液中でASTM、法D-1343-56により決定した粘度が147~197ポイズのものである。

前述した表の中から選んだ感光性染料5gを、

安全光のもとで、前記の原料溶液2.75gに室温で加え、この混合物を染料が完全に溶解するまでゆつくりかきまぜる。次にトリエタノールアミン0.2mlをかきまぜながら加える。このようにして得た溶液をアセトンで全量5.0gまで希釈し、厚さ0.03mmのポリエチレンテレフタル酸エステルフィルム支持体に、ドクターナイフを用い、実験用ボードコーターの上で湿潤塗膜厚0.15mmまで塗布する。この支持体を、次に米国特許第2779684号明細書に記載されている塩化ビニリデン/アクリル酸メチル/イタコン酸共重合体で上塗りし、さらに薄いゼラチン保護膜で被覆する。室温で30分間乾燥して溶剤を蒸発させ、塗膜面を、厚さ0.03mmのポリエチレンテレフタル酸エステルフィルムの脱膜防止板と積層させる。

この積層フィルムの試料を、40.6cmの巻れた220V、70-アンペアのカーボンアークに露出させる。このマトリックス試料は、アークに面した積層面を $\sqrt{2}$ 露出計ステップウエッジの後のガラス張りプリント枠に取り付ける。

この露光したマトリックス試料を熱転写機により現像する。脱膜した試料をレセプターシート上に密着させ、この重ねたものを1対の熱ロール(125℃、圧力0.54kg/cm²)の間に通す。

非重合部分はレセプターシートに転写されて、そこに鮮鋭な高硬調画像を形成し、重合部分は、オリジナルのポリエチレンテレフタル酸エステル基体上に残留する。

熱転写に要する照射量は、光重合体塗膜の感光速度を比較するための尺度になる。

相対最少露出は次のように定義される。

$$I' \times t \text{ (秒)}$$

ただし I' は光の強さであり、 t は重合が起こるまでの時間である。露出計ステップウエッジを通過した光の減少度は次の式で表わされる。

$$\log I' = \log I - D$$

ただし I はカーボンアークの光の強さであり、便宜上これを100にする。 D は、熱転写現像の転写/非転写ステップにおけるウエッジの密度である。したがって、

$$I' = \text{antilog} (2 - 0.05n)$$

ただし n は重合したステップの数であり、0.05はウエッジの任意の2つの連続したステップの間の密度の差である。

光重合を開始するのに必要な相対最少露出($I' \times \text{時間(秒)}$)は、前記の試験条件のもとで使用した特定の感光性染料だけで変化するものなので、塗膜の数ごとに計算して表示しておく。この相対最少露出が小さいということは、活性光に対して高感度であることを意味する。前掲の表1において、試験した染料は、前記のようにして決定した相対最少露出と共に示されている。

なお前記の表に記載した感光性染料を使用しないで例1に記載の方法で調製した対照試料の相対最少露出値は約20000である。

例 2

本発明の開始剤組成物中の成分(b)(2)として、各種の脂肪族アミンおよびアルカノールアミンを用いて実験する。例1の原液2.75gの中へ、前掲の表1第17番のカルボシアニン感光性染料10μと、アミン0.2mlを加える。例1と同じようにして溶液を調製し、塗膜を作り、量的よりも質的な面の試験をする。その結果、例1に示したトリエタノールアミンの濃度に相当する量で使用したときに、本発明に従って重合を開始させるのに要する最少露出を減じるには、次のアミンが有効であることがわかった。

モノ第三アミン

トリエタノールアミン

1-ブチルジエタノールアミン

ジブチルエタノールアミン

トリエチルアミン

トリ- α -ブチルアミン

ベンジルジメチルアミン

2-ジメチルアミノエタノール

2-ジエチルアミノエタノール

3-ジメチルアミノ-1-プロパノール

3-ジエチルアミノ-1-プロパノール

1-ジメチルアミノ-2-プロパノール

ビス第三アミン

N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン

N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン

N, N, N', N'-テトラメチル-1,3-プロパレンジアミン

N, N, N', N'-テトラメチルメタンジアミン
1, 4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)-2-
メチルピペラジン

第二アミン

ジエタノールアミン

1-ブチルアミノエタノール

例 3

かきまぜ機と逆流冷却管と滴下漏斗とを備えた、
500ml-3つ口フラスコにメチルエチルケトン
193gを入れる。滴下漏斗中で、メタクリル酸
(2-ジメチルアミノエチル)39.25gと、メ
タクリル酸メチル25.0gと、アゾビスイソ
ブチロニトリル64.0gとをゆつくりかきまぜる
ことにより溶液を調製する。次にこの溶液を氷冷
し、酸しくかきまぜながら逆流させた溶液の中へ
毎時30mlの割合で滴加する。さらに20時間逆
流させた後、内容物を氷浴中で室温に冷却し、ネ
ーンスツクを通して濾過してかつ色のフラスコに
移す。このようにして、ペンダントアミノ基をも
つ共重合体(固体分約25%)の溶液252gが得
られる。

前記の共重合体溶液35gとペンタエリトリッ
トトリアクリル酸エステル5gとメチルアルコール
3mlに溶かしたカルボシアニン感光性染料す
なわち3, 3'-ジエチル-5, 5'-ジフェニルオ
キサカルボシアニンヨウダイト0.1gとを混合し、
全量50gになるまでメチルエチルケトンを加え、
充分にかきまぜることにより、塗料溶液を調製す
る。この溶液を例1のようにして塗膜し、乾燥し
た後、露光し、生成した画像を例1と同じように
して熱転写させる。これにより良好な転写像が得
られる。この場合、共重合体がアミンとして作用
したことがわかる。

次に本発明の実施の態様を要約して示す。

- 1 (a)大気圧下で100℃以上の沸点と少なくとも1個の末端エチレン基をもち、光開始性付加重合により重合体を形成しうるエチレン性不飽和化合物と、(b)付加重合開始剤との均質な混合物において、前記の重合開始剤が、(1)シアニン染料型の2個の複素環の間にモノメチン基またはポリメチン基をもち、活性光により活性状態に励起される写真感光性染料の少なくとも1種と、(2)大気圧下25℃において液体または固体の還元性脂肪族アミンとの組み合わせから成ることを特徴とする、光重合性組成物。
- 2 さらに、(c)固体膜集性フィルムを形成する重合状態結合剤または(d)水素給体化合物あるいはその両方を含有している前記1項の光重合性組成物。
- 3 (2)がトリエタノールアミンである前記1ないし2項の光重合性組成物。
- 4 前記1〜3項の光重合性組成物の層を塗布した支持体から成る光重合性感光材料

特許請求の範囲

- 1 (a)大気圧下で100℃以上の沸点と少なくとも1個の末端エチレン基をもち、光開始性付加重合により重合体を形成しうるエチレン性不飽和化合物と、(b)付加重合開始剤との均質な混合物において、前記の重合開始剤が、(1)シアニン染料型の2個の複素環の間にモノメチン基またはポリメチン基をもち、活性光により活性状態に励起される写真感光性染料の少なくとも1種と、(2)大気圧下25℃において液体または固体の還元性脂肪族アミンとの組み合わせから成ることを特徴とする、光重合性組成物。